

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279485

(43)Date of publication of application : 26.10.1993

(51)Int.Cl.	C08J 3/12 C08J 3/20 C08J 5/00 C08K 5/12 C08L 27/06 C08L 27/06
-------------	--

(21)Application number : 04-108500	(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD NIPPON PIGMENTO KK
------------------------------------	---

(22)Date of filing : 01.04.1992	(72)Inventor : SUZUKI MAKOTO MATSUMOTO OSAMU SEKI HIROICHI
---------------------------------	--

(54) VINYL CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION FOR POWDER SLUSH MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, comprising a vinyl chloride-based resin having a specific average polymerization degree, cumulative pore volume and particle size distribution, a vinyl chloride-based paste resin and trimellitic acid ester-based plasticizer, excellent in powder flow characteristics and improved in processability.

CONSTITUTION: The objective resin is obtained by blending (A) 100 pts.wt. vinyl chloride-based resin, prepared by carrying out the suspension polymerization and having 1200–2300 average polymerization degree, $\geq 0.270\text{cc/g}$ cumulative pore volume and containing $\geq 65\text{wt.\%}$ particles having 150–250 μm particle diameter and no particle having $>250\mu\text{m}$ particle diameter with (B) 5–15 pts.wt. vinyl chloride-based paste resin having $\leq 3\mu\text{m}$ average particle diameter and 1400–2000 average polymerization degree, and (C) 70–100 pts.wt. trimellitic acid ester-based plasticizer. This resin has $\leq 14.0\text{sec/100cc}$ fall time of 10cc powder measured by using a bulk specific gravity measuring device specified in JIS K-6721 and excellent in powder fluidity without impairing the powder flow characteristics and appearance of moldings even after repeated use of excess powder receiving heating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.01.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2550258

[Date of registration] 08.08.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

JP-A-5-279485

published on October 6, 1993

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279485

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 J 3/12 C E V Z 9268-4F
3/20 C E V Z 9268-4F
5/00 C E V 9267-4F
C 08 K 5/12 K G Z 7242-4J
C 08 L 27/06 L E S 9166-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-108500

(22)出願日 平成4年(1992)4月1日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71)出願人 592093730

日本ピグメント株式会社

東京都千代田区鍛冶町1丁目9番14号

(72)発明者 鈴木 信

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信
越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(72)発明者 松本 修

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信
越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】本発明は粉末(粉体)スラッシュ成形加工に際し、初期の粉末流動特性に優れ、加熱を受けた過剰分のパウダーコンバウンドを反復使用しても、その粉体流動特性や成形品の外観を損なうことのない粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【構成】この塩化ビニル系樹脂組成物は、

(A) 平均重合度が1200~2300、累積細孔容積が 0.270 cc/d以上、粒度分布が粒径 150~250μmの粒子を65重量%以上含有し粒径 250μmを超える粒子を含まない懸濁重合によって得られた塩化ビニル系樹脂: 100重量部、

(B) 平均粒子径が3 μm以下で、平均重合度が1400~2000の塩化ビニル系ペースト樹脂: 5~15重量部および

(C) トリメリット酸エステル系可塑剤: 70~100重量部からなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 平均重合度が1200～2300、累積細孔容積が0.270cc/g以上、粒度分布が粒径150～250μmの粒子を65重量%以上含有し粒径250μmを超える粒子を含まない懸濁重合によって得られた塩化ビニル系樹脂：100重量部、

(B) 平均粒子径が3μm以下で、平均重合度が1400～2000の塩化ビニル系ペースト樹脂：5～15重量部および

(C) トリメリット酸エステル系可塑剤：70～100重量部からなる、粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】JIS K-6721に規定されたかさ比重測定装置を用いて測定した100ccのパウダーコンパウンドの落下時間が14.0秒/100cc以下である請求項1記載の粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項3】請求項1記載の粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粉末（粉体）スラッシュ成形に際して特に要求される粉体流動特性に優れた、工業的利用価値の極めて高い粉末（粉体）スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、塩化ビニル樹脂系の粉末（粉体）スラッシュ成形品の需要が急増している。この粉末（粉体）スラッシュ成形法は所望の成形金型内にその内面に沿って合成樹脂を焼結して、一体の融合物を作る方法であるが、これに用いられる合成樹脂組成物は粉体流動特性、とくに一度加熱された回収樹脂組成物において粉体流動特性に優れていることが要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂パウダーコンパウンドは、初期の粉末流動特性により得られる成形品の肉厚、表面性等が大きく影響される。また、複雑な形状に成形される場合、成形が困難になる場合がある。しかも、粉末（粉体）スラッシュ成形加工に際しては、加熱を受けた過剰分のパウダーコンパウンドを回収し、これを次回の粉末（粉体）スラッシュ成形で再使用するという方法が採られているため、樹脂分は幾度となく加熱を受け、凝集粒子として成長し、パウダーコンパウンドの粉体流動特性と成形品の外観を損ねることが成形加工上の問題となっていた。

【0004】したがって、本発明の目的は粉末（粉体）スラッシュ成形加工に際し、初期の粉末流動特性に優れ、加熱を受けた過剰分のパウダーコンパウンドを反復使用しても、その粉体流動特性や成形品の外観を損なうことのない粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的達成のため研究を進めた結果見出されたもので、

(A) 平均重合度が1200～2300、累積細孔容積が0.270cc/g以上、粒度分布が粒径150～250μmの粒子を65重量%以上含有し粒径250μmを超える粒子を含まない懸濁重合によって得られた塩化ビニル系樹脂：100重量部、

(B) 平均粒子径が3μm以下で、平均重合度が1400～2000の塩化ビニル系ペースト樹脂：5～15重量部および

(C) トリメリット酸エステル系可塑剤：70～100重量部からなる、粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂組成物としたことを要旨とするものである。

【0006】これを説明すると、まず本発明の樹脂組成物において(A)成分として用いられる塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル単量体に、必要に応じてこれと共に重合し得るモノマーである、例えば、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、およびその他のアクリル系モノマーを少量加えて、通常

の懸濁重合を行うことによって得られる、平均重合度が1200～2300、累積細孔容積が0.270cc/g以上、粒度分布が粒径150～250μmの粒子を65重量%以上、好ましくは粒径70～150μmの粒子を25重量%を超えない範囲で含有し、粒径250μmを超える粒子と、好ましくは粒径70μm未満の粒子を含まないもので、その1種または2種以上を組合せて使用することができる。

【0007】ここで平均重合度が1200未満のものは引張り強度、引き裂き強度等の物性が低く、また2300を超えるものは加工性が著しく低下するため好ましくない。累積細孔容積が0.270cc/g未満のものは、トリメリット酸エステル系可塑剤の吸収が悪くなり、粉体流動特性と加工性が低下するので好ましくない。

【0008】他方、粒度分布において、粒径150μm未満の粒子が35重量%、とくには25重量%を超えて存在するときは、流動性が著しく悪くなり加工性も低下する。また粒径250μmを超える粒子が存在すると、成形加工で得られる成形品の肌荒れを引き起こし、粒径70μm未満の粒子が存在するときは、粉体流動特性と成形加工性が悪くなってしまい、得られる成形品の肉厚が不均一になるなどの問題を引き起こす。

【0009】(B)成分としての塩化ビニル系ペースト樹脂は、乳化重合法、微細懸濁重合法等により得られる、平均重合度が1400～2000、好ましくは1600～1800で、平均粒子径が3μm以下のものである。

【0010】得られた樹脂の平均重合度が1400未満のものは、加熱を受けた過剰分のパウダーコンパウンドを反復使用した場合に、粉体流動特性や成形品の外観を損ない、また平均重合度が2000を超えるものは加工性が著しく低下するので、好ましくない。

【0011】さらに、平均粒子径が3μmを超えるもの

は粉体流動特性の改善効果が低いので望ましくない。なお、この塩化ビニル系ベース樹脂は重合に際し塩化ビニル単量体に上記(A)成分と同様のこれと共に重合し得るモノマーを少量併用しても差し支えない。

【0012】(C)成分としてのトリメリット酸エステル系可塑剤としては、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリ- n -アルキル($C_6 \sim C_{10}$)エステル、トリメリット酸トリ- n -アルキル($C_6 \sim C_{10}$)エステル、トリメリット酸トリイソデシル等が例示される。

【0013】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物では、このトリメリット酸エステル系可塑剤を用いたために、この成形シートを自動車内装部品として使用したときに、自動車の車内温度の上昇により可塑剤が揮発して生ずるフォギング現象や成形シートの熱劣化による物性低下を防止することができる。

【0014】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を構成するこれら3成分の配合割合は、(A)成分としての塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、(B)成分としての塩化ビニル系ベース樹脂を5~15重量部、(C)成分としてのトリメリット酸エステル系可塑剤を70~100重量部とする必要がある。

【0015】ここで(B)成分が5重量部未満ではべたつきが大きく加工性が困難となり、15重量部を超えると分散性が悪くなる上、金型汚染等の問題を引き起こす。また(C)成分が70重量部未満では、硬度の上昇のほかに伸び率、耐寒性等の物性が低下するので好ましくなく、100重量部を超えると、粉体流動特性が低下して加工困難となり本発明の効果が得られない。

【0016】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、必要に応じて(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、(D)成分として安定剤を1~10重量部添加することができる。

【0017】この安定剤としては、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸バリウム、ラウリン酸カルシウムなどの金属石けん；過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウム、過塩素酸バリウムなどの過塩素酸塩；さらにはバリウム・亜鉛系金属石けん複合安定剤、カルシウム・亜鉛系金属石けん複合安定剤、マグネシウム・ナトリウム・亜鉛系金属石けん複合安定剤などの金属石けん複合安定剤；などが例示される。これらの内ではマグネシウム・ナトリウム・亜鉛系金属石けん複合安定剤が成形時における金型汚染がなく好ましい。

【0018】これらの安定剤の使用量が1重量部未満では成形加工時における熱安定性の効果がなく、10重量部を超えて添加しても添加量の割りにはそれ以上の効果が期待できないので経済的に好ましくない。

【0019】上記3成分を配合して得られる本発明の塩

化ビニル系樹脂組成物は、とりわけJIS K-6721に規定されたかさ比重測定装置を用いて測定した100ccのパウダーコンパウンドの落下時間、すなわち初期粉体流動性が14.0秒/100cc以下のものが望ましく、これにより上記樹脂組成物を粉末(粉体)スラッシュ成形した際の加工性と得られた成形品の表面性が良好でツツ(凝集物)がなく、かつ肉厚の均一なものを得ることができる。

【0020】なお、本発明の組成物には、さらに必要に応じて滑剤、離型剤、充てん剤、着色剤、その他抗酸化剤、紫外線吸収剤等、各種の添加剤を配合しても差し支えない。

【0021】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例および比較例により説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。ヘンシェルミキサーに、表1および表2に示す量の懸濁重合によって得られた塩化ビニル系樹脂とマグネシウム・ナトリウム・亜鉛系安定剤とをそれぞれ投入して、加熱しながら攪拌混合し、材料温度が70°Cに達したときに、エポキシ化大豆油の全量とトリメリット酸エステル系可塑剤の半量とを投入して引き続き昇温攪拌混合した。

【0022】材料温度が100°Cに達したときに残りのトリメリット酸エステル系可塑剤を加え、さらに材料温度が125°Cになるまで昇温攪拌混合した。125°Cになったところで、通水してあるクーリングミキサーに排出して攪拌冷却を行い、40°Cになったときに、表1に示す塩化ビニル系ベース樹脂を添加して攪拌混合した。混合終了後、得られた混合物をミキサーより排出し、JIS規格合格の40メッシュ篩を通過させて各パウダーコンパウンド組成物を得た。

【0023】各々のパウダーコンパウンドを下記の処理条件で処理して初期粉体流動特性と初期加工性を評価した。また、これらの内、実験No.1~3および7~9の試料については、加熱時の粉体流動特性と繰り返し加熱時の加工性とを評価し、それぞれの結果を表1および表2に併記した。

【0024】さらに、上記の初期加工性の評価を行った成形シートの内、実験No.1~3および8~9の試料について、下記の方法でフォギングテストおよび耐熱老化性テストを行い、その結果も表1および表2に併記した。

【0025】なお、使用した各成分の詳細は次の通りである。

・懸濁重合により得られた塩化ビニル系樹脂：
TK-1300 試作品1(信越化学工業社製、平均重合度：1300、累積細孔容積：0.290cc/g、粒度分布：70μm未満…0重量%、70μm以上150μm未満…20重量%、150~250μm…80重量%、250μmを超える粒子…0重量%)

50 TK-1300 試作品2(信越化学工業社製、平均重合度：13

20. 累積細孔容積: 0.281cc/g、粒度分布: 70μm未満
… 0重量%、70μm以上 150μm未満…55重量%、150
～ 250μm…45重量%、250μmを超える粒子… 0
重量%)

TK-1300 試作品3 (信越化学工業社製、平均重合度: 12
90、累積細孔容積: 0.240cc/g、粒度分布: 70μm未満
… 0重量%、70μm以上 150μm未満…30重量%、150
～ 250μm…70重量%、250μmを超える粒子… 0
重量%)

TK-1700 試作品4 (信越化学工業社製、平均重合度: 17
20、累積細孔容積: 0.285cc/g、粒度分布: 70μm未満
… 0重量%、70μm以上 150μm未満…22重量%、150
～ 250μm…78重量%、250μmを超える粒子… 0
重量%)

【0026】(累積細孔容積の測定法) ポロシメーター
Autoscan-60 (カンターカロム社製) によりレジンミクロボア部の累積細孔容積を求めた。

(粒度分布の測定法) JIS Z-8801に規定された標準篩を用いて測定した。

【0027】・塩化ビニル系ベースト樹脂:
市販品a (平均重合度: 1500、平均粒子径: 2 μm以下)
市販品b (平均重合度: 1600、平均粒子径: 2 μm以下)
市販品c (平均重合度: 900、平均粒子径: 2 μm以下)

【0028】・トリメリット酸エステル系可塑剤: トリメリット酸トリアルキル (C₁ ~ C₆) エステル
・安定剤: マグネシウム・ナトリウム・亜鉛系 (表中、
Mg-Na-Zn系とする) 複合安定剤エポキシ化大豆油

【0029】・パウダーコンパウンドの処理条件:
処理条件①: コンパウンド作成後、パウダーコンパウンドをアルミバット上に拡げ、温度20±2°C、湿度60±2%の恒温恒湿状態で24時間放置する。

処理条件②: 処理条件①で得られたパウダーコンパウンドを140°Cに加熱したオープンの中に4分間放置し、その後30分室温で放冷する。この加熱・放冷の操作を10回繰り返す。

【0030】・コンパウンドの初期粉体流動性: 処理条件①で得られたパウダーコンパウンドについて、塩化ビニル樹脂試験方法 (JIS K-6721) の高比重測定装置により高比重測定操作を行い、100ccの測定容器にパウダーコンパウンドを充填した後、これについて再度、高比重測定操作を行い、100ccのパウダーコンパウンドの落下*

破断引張り伸び率が250%以上 (耐熱老化性合格) ……○

〃 が 〃 未満 (耐熱老化性不合格) ……×

【0036】

* 時間の測定を3回繰り返して平均値を求めた。

【0031】・コンパウンドの初期加工性: 絞り模様付きニッケル電鋳金型を加熱炉中に投入して金型の表面温度が260°Cとなるように熱風で加熱し、その後、加熱炉より取り出して処理条件①で得られたパウダーコンパウンドを金型中に充填した。充填後、金型を左右に揺動させ、金型を反転させて未溶解の余剰のパウダーコンパウンドを除去し、30秒間放置してパウダーコンパウンドの溶解を促進した。その後、金型を水槽中で冷却し、十分に冷却して厚さ1mmのシート成形を完了させた。この成形シートを金型より剥離し、このときのシート表面の表面性、ブツの発生状況 (凝集物の発生状況) および厚さの均一性より、下記の基準で総合的に評価した。

非常に良好…◎、良好…○、やや良好…△、
加工性が悪い…×

【0032】・コンパウンドの加熱時粉体流動性: ブラベンダープラストグラフ試験測定装置 (ブラベンダー社製) にオイルジャケット付き金属製ブラネタリーミキサーを設置する。このジャケットにオイルを通して温度調節器によりジャケット温度を110°Cにした。金属製ブラネタリーミキサー中に処理条件①で得られたパウダーコンパウンドを500g投入し、遊星バトルを60rpmで回転させて攪拌した。攪拌を始めて40分後におけるバトルの受けるトルクを測定して加熱時粉体流動性の目安とした。

【0033】・コンパウンドの繰り返し加熱時における加工性: 処理条件②で得られたパウダーコンパウンドについて、前述したコンパウンドの初期加工性と同じ方法で、コンパウンドの繰り返し加熱時における加工性を測定した。なお、成形シートを金型から剥離した際に、同時に金型表面の汚染状況の観察を行った。

【0034】・フォギングテスト: すり合わせ付き特殊ビーカーの中に試験シートを入れ、50mm角の透明ガラス板を下面に接着させた蓋を施し、そのままオイルバスで120°C、5時間加熱した。その後で、透明ガラス板を取り出し、JIS K-6714にしたがってヘイズ%を測定し、下記の基準で評価した。

ヘイズが5%未満 (フォギングテスト合格) ……○

ヘイズが5%以上 (フォギングテスト不合格) ……×

【0035】・耐熱老化性テスト: 成形シートを2号ダンベルで打ち抜いて試験片を作成した。これをギヤオープン中に120°Cで100時間放置した後、取り出してJIS K-6301に準じて引裂き試験を行い、このときの破断引張り伸び率を測定して下記の方法で評価した。

破断引張り伸び率が250%以上 (耐熱老化性合格) ……○

〃 が 〃 未満 (耐熱老化性不合格) ……×

【表1】

	実験 No. 1 本発明	実験 No. 2 本発明	実験 No. 3 比較例	実験 No. 4 比較例	実験 No. 5 比較例
塩化ビニル系樹脂 添加量と種類	100 TK-1300 試作品1	100 TK-1300 試作品1	100 TK-1300 試作品1	100 TK-1300 試作品2	100 TK-1300 試作品3
塩化ビニル系 ペースト樹脂 添加量と種類	10 市販品 a	10 市販品 b	10 市販品 c	10 市販品 b	10 市販品 a
・重量					
トリメリット酸 エステル系可塑剤 Mg-Na-Zn系複合安定剤 エボキシ化大豆油 部	80 5 15	80 5 15	80 5 15	80 5 15	80 5 15
初期粉体流動性 (秒)	12.0	12.5	12.5	15.4	16.7
初期加工性	○	○	○	×	×
加熱時粉体 繰り返し加熱加工性 結果	1.35 ○ 金型汚染なし	1.06 ○ 金型汚染なし	2.13 × 金型汚染なし ツツアリ 金型汚染なし	— — —	— — —
フォギング	○	○	○	—	—
耐熱老化性	○	○	○	—	—

		実験 No. 6 比 較 例	実験 No. 7 比 較 例	実験 No. 8 本 発 明	実験 No. 9 比 較 例
配 合 ・ 重 量 部	塩化ビニル系樹脂 添加量と種類	100 TK-1300 試作品1	100 TK-1300 試作品1	100 TK-1700 試作品4	100 TK-1300 試作品1
	塩化ビニル系 ペースト樹脂 添加量と種類	3 市販品a	20 市販品a	10 市販品b	10 市販品b
	トリメリット酸 エステル系可塑剤	80	80	80	80*
	Mg-Na-Zn系複合安定剤	5	5	5	5
	エポキシ化大豆油	15	15	15	15
試 験 結 果	初期粉体流動性(秒)	17.1	17.1	12.7	12.1
	初期加工性	×	○ 厚さ不均一	○	○
	加熱時粉体 流動性(N·m)	—	1.12	1.02	1.09
	繰り返し加熱加工性	—	×	○ 金型汚染なし	○ 金型汚染なし
	フォギング	—	—	○	×
	耐熱老化性	—	—	○	×

(* : 可塑剤としてフタル酸ジーゼ 2-エチルヘキシルを使用)

【0038】

【発明の効果】本発明による粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂組成物は、粉末(粉体)スラッシュ成形加工に際し、初期の粉体流動特性に優れ、繰り返し熱を加えられたときの粉体流動特性と加工性が顕著に改善されるので、この組成物の工業的利用価値は頗る高い。これ*

*によって得られる成形品は、例えば自動車内装用部品および材料、特にインストルメントパネル、メーター・ボックス、コンソールボックス、クラッシュパッド、ヘッドレスト、アームレスト、グローブボックス等として極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 08 L 27/06 L F T 9166-4J

(72)発明者 関 博一
東京都板橋区東坂下二丁目1番9号 日本
ピグメント株式会社東京工場内